

排放管道中氰化氫檢測方法—分光光度計法

中華民國 110 年 10 月 29 日環署授檢字第 1101005736 號

自中華民國111年2月15日生效

NIEA A428.72C

一、方法概要

本方法以 0.1 M 氫氧化鈉吸收液吸收氣態氰化氫後，加入磷酸緩衝、氯胺 T 溶液等及 4-吡啶酸-吡唑啉酮溶液呈色劑，藉由分光光度在波長 638 nm 下測其吸光度得氰離子 (CN^-) 濃度，即可求得氰化氫之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中排氣的氰化氫濃度。其濃度範圍為 0.5 mg/Nm^3 至 10 mg/Nm^3 （採樣體積 10 L），如果濃度低於 0.5 mg/Nm^3 ，可增加採樣氣體量。濃度超過 10 mg/Nm^3 時，則將樣品溶液加以稀釋後分析。

三、干擾

對於氧化性氣體如鹵素及還原性氣體如乙醛、硫化氫和二氧化硫濃度可被忽略時，才適用本方法。

四、設備與材料

（一）氣體採樣設備：氣體採樣裝置如圖一所示，並應具備下列條件：

1. 採樣管應採用不受排氣中腐蝕性氣體腐蝕之材質（如玻璃管、石英管或鐵氟龍管），前端應填充與樣品不反應之微粒過濾材料，如石英纖維或無鹼玻璃纖維。
2. 氣體流量計：刻度可準確讀至 0.01 L 之乾式或濕式流量計，流量計可裝置溫度計及壓力計。
3. 熱電偶：量測管道內排氣溫度，最小刻度可達 2°C 。
4. 大氣壓力計：最小刻度可達 2.5 mmHg。
5. 氣體採樣其他裝置包括抽氣幫浦、三通活栓、除霧瓶、吸收瓶、流量調整閥、清洗瓶等。

- (二) 分光光度計：使用波長 638 nm。
- (三) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) 微量滴定管：最小刻度 0.01 mL。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為試藥級，使用之溶液或指示劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：不含氟化物之蒸餾水或去離子水。
- (二) 氫氧化鈉吸收液，0.1 M：溶解 4 g 氫氧化鈉以試劑水定量至 1 L。
- (三) (1+8) 醋酸：取 10 mL 醋酸加入 80 mL 試劑水混合備用。
- (四) 0.1 % (w/v) 酚酞 (Phenolphthalein) 溶液：溶解 0.1 g 酚酞指示劑於 100 mL 試劑水中。
- (五) 磷酸緩衝溶液：溶解 17.8 g 的無水磷酸氫二鈉於約 300 mL 的試劑水中，加 20 % (w/v) 磷酸二氫鉀 (Potassium dihydrogen phosphate) 溶液，並以試劑水定量至 500 mL，配製成 pH 為 7.2 之磷酸緩衝溶液。
- (六) 1 % (w/v) 氯胺 T (Chloramine T) 溶液：溶解 1.25 g 氯胺 T 於 100 mL 試劑水中，此溶液應每次使用時配製。
- (七) 4 - 吡啶酸 - 吡唑啉酮溶液 (4-Pyridinecarboxylic acid-pyrazolone solution) 溶液：溶解 0.3 g 的 1- 苯基 -3- 甲基 -5- 吡唑啉酮 (1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) 於 20 mL 之二甲基甲醯胺 (Dimethyl formamide)；及溶解 1.5 g 的 4-pyridinecarboxylic acid 於約 20 mL 4 % (w/v) 氫氧化鈉溶液，並逐滴加入 (1+10) 鹽酸調整 pH 值約為 7。混合二種溶液並加試劑水至定量 100 mL，此溶液應儲存在於 10 °C 以下且避光，其保存期限為 20 天。
- (八) 0.02 % (w/v) 對 - 二甲胺苯羅丹寧 (*p*-Dimethyl-aminobenzylidene rhodanine) 溶液：溶解 0.02 g 對 - 二甲胺苯羅丹寧於 100 mL 丙酮溶液中。
- (九) 硝酸銀 (Silver nitrate) 溶液，0.1 M：溶解 4.25 g 硝酸銀於少量的試劑水中，然後倒入 250 mL 棕色量瓶中，再加試劑水至標線。標定：將氯化鈉加熱至 500 °C 至 650 °C 約 40 分鐘至 50 分鐘，在乾燥器中自然冷卻後精稱 1.169 g，溶解於適量試劑水中，倒入 200 mL 的量瓶中，加試劑水至標線。量取 20 mL 上述

之溶液，加試劑水使體積達到 50 mL，再加 5 mL 2 % (w/v) 糊精 (Dextrin) 溶液和 3 滴至 4 滴 0.2 % (w/v) 螢光素鈉 (Fluorescein sodium) 指示劑，並以 0.1 M 硝酸銀溶液滴定，當黃綠色的螢光消失而稍微紅色出現時，即是達到滴定終點。計算參數(f)：以下列公式代入滴定所需的 0.1 M 硝酸銀溶液的 mL 數(S) (註 1)

$$f = A \times \frac{B}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{0.005844 S}$$

其中 A：NaCl 的用量(g)

B：NaCl 含量(%)

0.005844：相當於 1 mL 0.1M 硝酸銀溶液的氯化鈉含量(g)。

- (十) 氰離子檢量線儲備標準溶液，1 mg CN^-/mL ：溶解 1.255 g 氰化鉀及 1.6 g 氫氧化鈉於 500 mL 試劑水中（注意：氰化鉀有劇毒，避免皮膚接觸或吸入），每次使用前標定。

如購買濃度經確認之市售標準儲備溶液，並依原廠建議保存方式及保存期限者可不須標定。

標定方式為取 100 mL 儲備溶液及 1 mL 2 % (w/v) 氫氧化鈉溶液和 0.5 mL 0.02 % (w/v) 對-二甲胺苯羅丹寧溶液當作指示劑。並用 0.1 M 硝酸銀溶液滴定之。當由黃色轉紅色時即是達到滴定終點。藉著 0.1 M 硝酸銀在滴定中所需的 mL 數(A)，從以下的公式中計算出在 1 mL 的儲備標準溶液中氰離子的含量(mg)。

$$C_y = A \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

其中 C_y ：氰離子儲備標準溶液濃度(mg CN^-/mL)

f ：0.1 N 硝酸銀溶液的參數

5.204：相當於 1 mL 0.1 M 硝酸銀溶液中氰離子的含量(mg)。

- (十一) 氰離子檢量線標準溶液，0.1 mg CN^-/mL ：取 10 mL 1 mg CN^-/mL 的氰離子檢量線儲備溶液於 100 mL 的量瓶中，再加入 0.1 M 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。
- (十二) 氰離子檢量線標準溶液，0.01 mg CN^-/mL ：取 10 mL 0.1 mg CN^-/mL 的氰離子檢量線標準溶液於 100 mL 的量瓶中，再加入 0.1 M 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。
- (十三) 氰離子檢量線標準溶液，0.001 mg CN^-/mL ：取 10 mL

0.01 mg CN⁻/mL 的氰離子檢量線標準溶液於 100 mL 的量瓶中，再加入 0.1 M 氫氧化鈉溶液至標線。每次使用時須配製。

(十四) 10 % (v/v) 醋酸。

六、採樣與保存

(一) 採樣步驟：

1. 選擇排放管道排氣中氣體流速穩定之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。
2. 準備兩個吸收瓶，每瓶中應放置 70 mL 至 80 mL 的 0.1 M 氫氧化鈉吸收液（註 2）。
3. 吸收瓶應具有 200 mL 體積且和過濾板相連接，如圖二。
4. 氣體採樣裝置應儘量接近採樣位置，吸收瓶應置於冰水浴中。
5. 採樣時氣體採樣管至吸收瓶之間的部分必須加熱到 120 °C 以上，以避免有水凝結在其中，且應在採樣時監測採樣管溫度。在氣體樣品被導入吸收瓶之前，使用旁路管置換氣體，使管路內部充滿氣體樣品。當採樣管較長時應特別注意此步驟。
6. 吸進氣體樣品的流率設定為 0.5 L/min 至 1 L/min 之間，採氣體積一般為 10 L 至 50 L，可視氰化氫濃度適度調整。
7. 在氣體採樣時，同時要記錄流量計上的溫度及壓差。
8. 氣體採樣完成時，在第二個吸收瓶溶液中之 pH 值應維持 12 以上（註 3）。
9. 採樣完成後將第一及第二兩個吸收瓶之吸收液一併移入單一樣品瓶中，以試劑水淋洗吸收瓶，洗液併入樣品瓶。

(二) 樣品溶液前處理：將樣品移入 250 mL 量瓶中，並以試劑水洗滌，並將洗液併入到量瓶，然後加一滴 0.1 % (w/v) 酚酞溶液當作指示劑，並以 10 % (v/v) 醋酸中和後，加試劑水至標線而得分析用樣品溶液。

七、步驟

(一) 檢量線製備

1. 分別取 0.001 mg CN^-/mL 氰離子檢量線標準溶液 0.5 mL 至 9.0 mL 至少五種不同體積之標準溶液，置於 50 mL 量瓶中，當體積達到約 25 mL 後，加 1 滴 0.1 % (w/v) 酚酞溶液當作指示劑，再滴入 10 % (w/v) 醋酸中和後，輕微攪拌混和，以步驟七、(二) 2. 至 4. 製備檢量線，檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995。
2. 檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品，若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品，進行檢量線確認分析，其相對誤差值應在 15 % 之內。

(二) 樣品分析

1. 取 25 mL 六、(二) 所製備之樣品溶液 (含有 0.005 mg 至 0.009 mg 氰離子) 於 50 mL 量瓶中。
2. 加 10 mL pH 7.2 磷酸緩衝溶液 (註 4) 和 0.5 mL 的氯胺 T 溶液，並在室溫中靜置 5 分鐘。
3. 加 10 mL 的 4 - 吡啶酸 - 吡啶啉酮溶液，然後加試劑水至標線，並在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中靜置 30 分鐘。
4. 以分光光度計在波長 638 nm 處測定吸光度。
5. 取 25 mL 空白測試液於 50 mL 量瓶中，依步驟七、(二) 2. 至 4. 測量吸光度，並依此校正樣品吸光度。
6. 由檢量線求得分析用樣品溶液的氰離子濃度 (單位為 $\text{mg CN}^-/\text{mL}$) (註 5)。

八、結果處理

氣體樣品中氰化氫的濃度應由以下公式，並計算至三位有效數字：

$$C = \frac{250 \times a}{V_s} \times 1000 \times \frac{27}{26}$$

$$C' = C \times \frac{22.4}{27}$$

C = 氰化氫濃度 ($\text{mg HCN}/\text{Nm}^3$)

C' = 氰化氫濃度 (ppm)

a = 樣品中氰離子濃度 ($\text{mg CN}^-/\text{mL}$)

V_s = 標準狀態(0°C, 760 mmHg)下乾燥氣體樣品體積(NL)。

九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，以檢量線查核標準溶液進行檢量線查核，其標準溶液相對誤差值應在 15% 以內。
- (二) 現場空白：每次採樣應執行現場空白樣品分析，分析值須低於待測物方法偵測極限值之 2 倍。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15 % 以內。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個查核樣品分析，其回收率應在 85 % 至 115 % 範圍內。
- (五) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一個添加樣品分析，其回收率應在 80 % 至 120 % 範圍內。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) JIS K 0109, Methods for Determination of Hydrogen Cyanide in Exhaust Gas, 2014。
- (二) 行政院環境保護署，固定污染源及環境空氣採樣方法研究，1994。

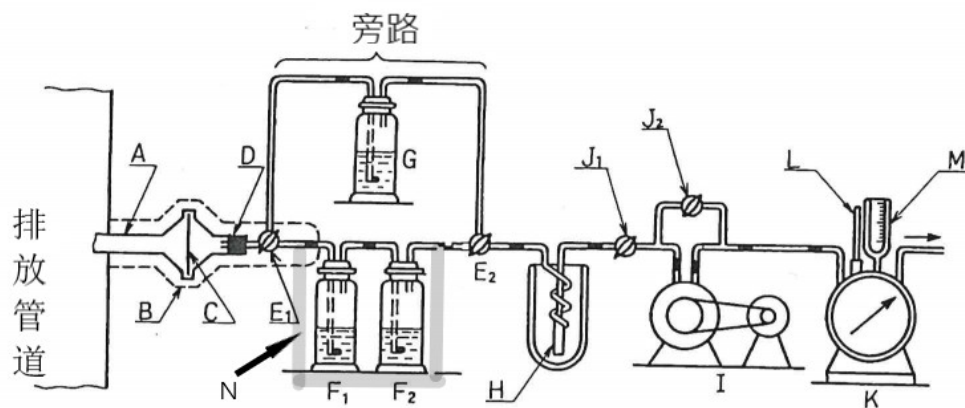
註 1：本標定步驟亦可參照 NIEA W410.5 方法五、(十九)之標定方法操作。

註 2：若氣體樣品中含有氧化性的氣體（如氯氣）時，可先添加 1 mL 10 % (w/v) 亞砷酸 (Arsenious acid) 溶液於吸收溶液中；亞砷酸溶液配製：取 10 g 三氧化二砷於 100 mL 10 % (w/v) 氫氧化鈉溶液中，並加熱使其溶解。

註 3：可用試紙確認，若 pH 值未維持 12 以上時，應重新採樣。

註 4：pH 值 7 到 8 時，顏色轉變。

註 5：當 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, 4-Pyridine-carboxylic acid，或二甲基甲醯胺的量改變時，其顏色呈現的強度將會改變。



A：氣體採樣管

H：除霧瓶

B：加熱器

I：密閉式抽氣幫浦

C：過濾裝置

J_{1,2}：流量調整閥

D：矽氧橡膠

K：濕式或乾式氣體流量計

E_{1,2}：三通活栓

L：溫度計

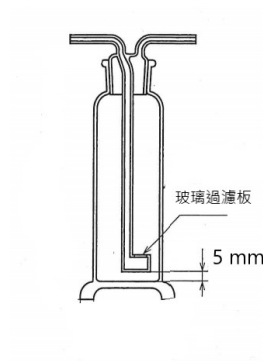
F_{1,2}：吸收瓶

M：壓力計

G：旁路用清洗瓶

N：冰水浴槽

圖一 氣體採樣裝置範例



圖二 吸收瓶範例